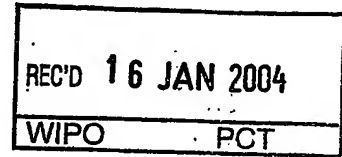


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03/13123 #3



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 54 807.2

**Anmeldetag:** 22. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH,  
Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur sicheren Entfernung  
von flüchtigen, oxidierbaren Verbindungen zu  
Partikeln, insbesondere Polymerpartikeln

**IPC:** B 01 D, B 29 B, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Jerofsky

## **Verfahren und Vorrichtung zur sicheren Entfernung von flüchtigen, oxidierbaren Verbindungen aus Partikeln, insbesondere Polymerpartikeln**

### **Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sicheren Entfernung einer oder mehrerer flüchtiger oxidierbarer Verbindungen, die mit Sauerstoff ein explosives Gemisch bilden können, aus sich in einem Behälter befindlichen Partikeln mittels eines Gasstroms, wobei dem Behälter ein zulaufender Gasstrom zugeführt wird, der Gasstrom von den Partikeln die oxidierbare Verbindung

10 aufnimmt und ein mit der oxidierbaren Verbindung beladener ablaufender Gasstrom von dem Behälter abgeführt wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

15

Bei der Polymerisation wird das gebildete Polymerprodukt im Normalfall granuliert oder pastilliert und anschließend in Silos zwischengelagert, bevor es der weiteren Verarbeitung zugeführt wird.

In Abhängigkeit vom verwendeten Polymerisationsverfahren enthält das Granulat einen mehr oder weniger hohen Anteil an Restmonomeren, die bei der Lagerung im Silo aus dem Granulat entweichen.

20

Um ein möglichst restmonomerfreies Granulat zu erhalten wird üblicherweise der Silo mit Luft gespült und so in einem diffusionskontrollierten Prozess das Restmonomer aus dem Polymerprodukt ausgetrieben. Das ausgetriebene Monomer wird anschließend zumeist durch katalytische Oxidation zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxidiert oder anderweitig unschädlich gemacht.

25

Bei dem Spülen der Silos mit Luft kann es zur Ausbildung explosiver Monomer/Luft-Gemische kommen, wobei die Explosionsgrenzen für Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) zwischen 2,7 und 36 Vol.% Ethylen liegen. Von Beret et al. „Purging criteria for LDPE make bins“ Chem. Ing. Progr. 73, 44-49 wurden daher Verfahren entwickelt, um einen sicheren Betrieb von luftgespülten Silos zu gewährleisten. Sie berechnen hierzu einen Luftstrom, der ausreichend hoch ist, den Ethylenanteil unter der Explosionsgrenze von 2,7 Vol.% zu halten.

30

Nachteilig hieran ist, dass eine aufwendige Regelung und Überwachung des Luftstromes notwendig ist, und dass für den Fall einer Überschreitung der Explosionsgrenze Sicherheitsmaßnahmen eingeleitet werden müssen, indem der Silo mit Inertgas oder Wasser geflutet wird, was im ungünstigsten Fall die Abschaltung der gesamten Anlage zur Folge haben kann. Darüber hinaus besteht aufgrund ungünstiger Granulatverteilungen im Silo immer die Gefahr der lokalen Ausbildung von über der Explosionsgrenze liegenden Monomer/Luft-Gemischen.

35

Alternativ ist es möglich das Monomer aus dem Polymerprodukt mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff auszutreiben, um die Ausbildung eines explosionsfähigen Gemisches zu verhindern. Stickstoff ist aber gegenüber der unbegrenzt verfügbaren Luft relativ teuer, was sich insbesondere bei hohen Durchsätzen und hohem Restmonomeranteil im Polymer bemerkbar macht.

Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und eine Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, die eine sichere und kostengünstige Entfernung von Restmonomeren aus Polymerpartikeln, insbesondere Granulaten, ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 und die Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruches 13 gelöst. Die Ansprüche 2 bis 12 und 14 bis 18 enthalten bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Bei dem Verfahren zur Entfernung von flüchtigen oxidierbaren Verbindungen aus in einem Behälter befindlichen Partikeln wird dem Behälter kontinuierlich ein Gasstrom zugeführt, in dem Behälter nimmt der Gasstrom von den Partikeln die oxidierbare Verbindung auf und es wird ein mit der oxidierbaren Verbindung beladener Gasstrom von dem Behälter abgeführt.

Erfindungsgemäß zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, dass dem abgeführten Gasstrom Sauerstoff zugesetzt und anschließend die im abgeführten Gasstrom enthaltene oxidierbare Verbindung mit dem Sauerstoff zumindest zum Teil katalytisch oxidiert wird und dieser oxidierte Gasstrom zumindest zum Teil den zugeführten Gasstrom bildet, so dass der Gasstrom in einem Kreislauf geführt wird.

Wichtig ist hierbei, dass der Sauerstoff erst nach dem Behälter zugesetzt und bei der katalytischen Oxidation die oxidierbare Verbindung zum Teil verbraucht wird. Auf diese Weise wird die oxidierbare Verbindung zumindest zum Teil unschädlich gemacht und der zum Silo rückgeführte Gasstrom enthält nur noch inerte Gase oder zumindest ungefährliche Mengen an Sauerstoff. Hierdurch wird erreicht, dass die Menge des durch den Behälter geleiteten Gases nur davon abhängt, dass der gewünschte Austrag an oxidierbaren Verbindungen aus den Partikeln in der vorgegebenen Zeit erfolgt und nicht mehr von der Einhaltung von Ethylengrenzwerten abhängt, wodurch die Bildung eines explosiven Gemisches in dem Behälter vermieden wird.

Zum einen kann hierdurch auf einen Explosionsschutz für den Silo verzichtet oder dieser zumindest reduziert werden, wenn sichergestellt ist, dass bei Ausfall des Oxidationskatalysators bzw. anderen Störungen eine sofortige Abschaltung der Anlage erfolgt. Insbesondere kann im Störfall auf eine Inertisierung des gesamten Behälters durch Flutung mit Stickstoff oder Wasser verzichtet werden, da zu jeder Zeit bereits eine Inerte oder zumindest nicht-explosive

Atmosphäre vorhanden ist. Andererseits ist der Einsatz von Luft als billigem Spülgas möglich, da diesem vor dem Eintritt in den Behälter der Anteil an Sauerstoff durch Umsetzung mit der oxidierbaren Verbindung entzogen wird.

- 5 Als flüchtige oxidierbare Verbindung kommt hierbei jede organische Verbindung in Betracht, die einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweist, der eine Entfernung mit Hilfe eines Spülgases ermöglicht. Bevorzugt wird das Verfahren auf Verbindungen angewandt, die bereits bei Zimmertemperatur einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen, allerdings ist es gegebenenfalls auch möglich, den Behälter oder den Gasstrom auf eine erhöhte Temperatur zu bringen, um
- 10 einen ausreichenden Dampfdruck, sicherzustellen, der bevorzugt nicht unter  $10^4$  Pa liegen sollte. Auch die parallele Entfernung verschiedener oxidierbarer Verbindungen ist grundsätzlich denkbar, soweit entweder der Dampfdruck der Verbindungen in der gleichen Größenordnung liegt oder aber die Entfernung in einem zweistufigen Prozess erfolgt, bei dem zunächst die leichtflüchtige Komponente und anschließend bei erhöhter Temperatur die weiteren Komponenten entfernt
- 15 werden. Bevorzugte Temperaturen für die Durchführung des Verfahrens liegen zwischen Zimmertemperatur und einer Temperatur, die deutlich unter dem Erweichungspunkt der Partikel liegt, da ansonsten die Gefahr eines Verbackens der Partikel besteht. Die Temperatur wird nach unten hin nur dadurch begrenzt, dass ein ausreichender Dampfdruck der oxidierbaren Verbindung vorliegt. Besonders bevorzugt wird das Verfahren bei 30 bis 100°C, insbesondere bei
- 20 40 bis 80°C.

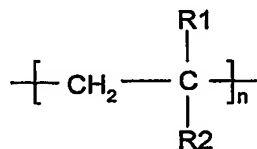
- Bevorzugte organische Verbindungen sind Restmonomere und/oder Lösungsmittel, die bei der Herstellung von Polymeren in den Polymerpartikeln verbleiben. Besonders geeignet sind hierbei Olefine wie Ethylen, Propylen und 1-Buten, 1-Penten oder 1-Hexen, die einerseits einen
- 25 besonders hohen Dampfdruck besitzen und damit leicht aus den entsprechenden Polymerpartikeln ausgetrieben werden können, andererseits leicht zu Kohlendioxid und Wasser oxidierbar sind. Gemische der genannten Olefine sind ebenfalls bevorzugt entfernbar. Daneben eignet sich das Verfahren auch besonders gut zum Entfernen von Stoffen, die zur Durchführung der Polymerisationsreaktion benötigt werden. Hierbei seien exemplarisch die besonders
- 30 bevorzugten aliphatischen Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan und Hexan genannt, wobei auch andere flüchtige Lösungsmittel, Hilfsstoffe und dergleichen in Frage kommen, ohne darauf beschränkt zu sein. Als weitere leicht oxidierbare Verbindung und damit als besonders bevorzugt ist das Styrol sowie andere aromatische Kohlenwasserstoffe zu nennen. Auch teiloxidierte Kohlenwasserstoffe wie Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Ether, kommen in
- 35 Betracht, soweit sie einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen. Bevorzugt sind hierbei die teiloxidierten Verbindungen der oben genannten Kohlenwasserstoffe.

Als anorganische Stoffe kommt hauptsächlich Ammoniak in Betracht, bei dem allerdings eine selektive Oxidation zu Stickstoff oder die Reduktion der gebildeten Stickoxide, beispielsweise durch einen 3-Wege-Katalysator, sichergestellt sein muss.

- 5 Unter Partikel werden erfindungsgemäß alle Agglomerate in kondensiertem Zustand verstanden. Insbesondere kann es sich hierbei um Feststoffe, die bevorzugt in Form von Granulaten, Pulver, Gries oder Brocken vorliegen, oder um Flüssigkeits- oder Wachstropfen handeln, wie sie beispielsweise in Sprühtürmen entstehen. Bevorzugt ist der Einsatz des Verfahrens für die Entgasung von Granulatpartikeln mit einem Durchmesser von 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt
- 10 2 bis 6 mm, insbesondere bevorzugt 3 bis 5 mm, da hierbei der Druckabfall des den Behälter durchströmenden Gases gering ist und trotzdem eine ausreichende Oberfläche zur Entfernung der oxidierbaren Verbindung zur Verfügung steht.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Partikeln
- 15 um Polymerpartikel. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Polymerpartikel um Polymergranulate handelt. Ebenfalls besonders bevorzugt ist die Anwendung bei versprühten flüssigen oder wachsartigen Polymerpartikeln, beispielsweise in einer Wachssprühanlage, in der große Mengen an Stickstoff für die Versprühung des Wachses aus einer Düse und Luft zur Kühlung der Wachspartikel benötigt werden. Die Luft nimmt während der Kühlung der Wachspartikel
- 20 Restmonomere von den Wachspartikeln auf, die umweltverträglich unschädlich gemacht werden müssen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Luft im Sprühturm durch sauerstofffreie oder sauerstoffreduzierte Gasgemische ersetzt, wodurch ebenfalls die Ausbildung explosiver Gemische ausgeschlossen wird.

- 25 Zu den erfindungsgemäß eingesetzten Polymerpartikeln gehören insbesondere Granulate aus Polyolefinen der allgemeinen Struktur



30

- , wobei R1 und R2 jeweils Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine cycloaliphatische Gruppe ist. Dazu zählen auch Granulate, die Polyolefin-Copolymere enthalten. Bevorzugte Polyolefine sind
- 35 Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Poly(1-buten) (PB), Polyisobuten und Poly(4-methyl-1-penten) sowie Copolymere aus Ethylen und Propylen, (d.h. statistische Copolymere und Polyolefin-Kautschuke), Terpolymere aus Ethylen, Propylen und Kohlenwasserstoffen, die zwei oder mehr nicht-konjugierte Doppelbindungen enthalten (d.h. Polyolefin-Elastomere) und

40

Mischungen aus PP, Kautschuk und PE, insbesondere solche die in situ (C2/C3-Reaktorblends) hergestellt werden. Weiterhin Copolymere von Ethylen mit Acrylaten und Methacrylaten.

Daneben können die Reste R1 und/oder R2 auch Aryl- oder Arylalkyl-Gruppen enthalten.

- 5 Insbesondere geeignet ist hierbei Polystyrol und Copolymere des Styrols mit anderen der genannten Monomere. Weiterhin ist das Verfahren auch besonders geeignet für Polyester, Polyether und andere sauerstoffhaltige Polymere, da die eingesetzten Monomere sich ebenfalls vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidieren lassen, sowie für alle anderen Polymere, die bei der Herstellung entweder Lösungsmittel- und/oder Monomerrückstände aufweisen, die die
- 10 oben genannten Kriterien erfüllen. Bei hydrolyseempfindlichen Polymeren und Polykondensaten kann die Entfernung der Monomere und/oder Lösungsmittel auch mit einer Trocknung der Partikel verbunden werden, wie es beispielsweise in der DE 44 36 046 A1 beschrieben ist.

- 15 Je nach Verwendungszweck können die Polymergranulate auch Zusatzstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Weichmacher, Farbmittel, Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, oder Nukleierungsmittel und/oder Füllstoffe enthalten.

Bei Polymerpartikeln kann das erfindungsgemäße Verfahren neben der Entfernung der Monomeren und/oder Lösungsmittel auch zur Desodorierung der Partikel genutzt werden.

- 20 Beispielsweise kann der Luft auch Wasserdampf zugesetzt werden, so dass eine Wasserdampfextraktion der geruchsbildenden Substanzen erfolgt.

- 25 Besonders günstig ist es, wenn der zugesetzte Sauerstoff in einer in Bezug auf die vollständige Oxidation der oxidierbaren Verbindung stöchiometrischen Menge zugesetzt wird. Einerseits wird hierdurch die oxidierbare Verbindung nahezu vollständig in unbrennbare und bevorzugt auch ungefährliche Oxidationsprodukte wie CO<sub>2</sub> und Wasser umgesetzt sowie eine nahezu vollständige Entgasung erreicht. Andererseits wird auch der zugesetzte Sauerstoff vollständig verbraucht und die Ausbildung eines explosiven Gemisches ausgeschlossen. Auch geringe Überschüsse von Sauerstoff können für die Erzielung einer vollständigen Oxidation eingesetzt
- 30 werden, wenn sichergestellt wird, dass sich der Sauerstoff nicht im Laufe der Zeit im Kreislauf anreichert und die Konzentration des Sauerstoffs in dem Behälter nicht über der Explosionsgrenze von ca. 7 Vol.% steigt. Bevorzugt ist es hierbei, wenn der Sauerstoffanteil im Behälter zwischen 0,1 und 5 Vol.%, weiterhin bevorzugt zwischen 0,5 und 4 Vol.%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 Vol.% liegt.

35

Besonders preiswert und einfach und daher besonders bevorzugt ist der Einsatz von Luft als Sauerstoffquelle. Die Menge des zugesetzten Sauerstoffs kann in einer weiteren bevorzugten Variante der Erfindung anhand des im oxidierten Gasablaufstrom, d.h. nach dem Durchgang

durch den Katalysator gemessenen Gehalts an Sauerstoff und/oder an der oxidierbaren Verbindung geregelt werden.

Weiterhin Voraussetzung ist, dass eine katalytische Oxidation der oxidierbaren Verbindung

- 5 möglich ist, d.h. dass geeignete Katalysatoren zur Oxidation vorhanden sind. Als Oxidationskatalysatoren kommen insbesondere Edelmetall- und Metalloxidkatalysatoren in Betracht, die für eine große Bandbreite organischer Verbindungen geeignet sind. Diese können beispielsweise in Form von monolithischen Katalysatoren, als Katalysatorschüttungen oder als Platten vorliegen, ohne darauf beschränkt zu sein. Als Edelmetallkatalysatoren sind insbesondere
- 10 für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, solche bevorzugt, die als aktive Komponente Platin, Palladium und Rhodium entweder in reiner Form oder gemischt tragen. Nach Möglichkeit sollte die Oxidation der oxidierbaren Verbindungen zu Verbindungen erfolgen, von denen keine Gefahr für die Umwelt ausgeht. Das gewählte Katalysatorsystem, ggf. auch der Einsatz einer Kombination verschiedenen Katalysatoren, ist dabei an die jeweiligen Bedingungen anzupassen.
- 15 Darüber hinaus darf der abgeführte Gasstrom keine Katalysatorgifte (wie z.B. Schwefelverbindungen) enthalten.

In einer bevorzugten Variante werden die Partikel kontinuierlich in den Behälter ein- und aus dem Behälter ausgetragen, wobei hierbei der Gasstrom im Gegenstrom zu den Partikeln geführt wird.

20

Da sowohl der Behälter als auch die Leitungen erst nach längerer Laufzeit der katalytischen Oxidation des Rückgeführten Gases völlig sauerstofffrei sind, wenn sich sauerstoffhaltiges Gas, insbesondere Luft im System befindet, ist es weiterhin bevorzugt, eine vorgelagerte Anfahrphase vorzusehen, in der der Kreislauf mit einem inerten Gas, insbesondere Stickstoff, gespült wird. Die

25 Entgasungsanlage weist dann von Beginn an einen nichtexplosiven Sauerstoffgehalt auf und bleibt dies erfindungsgemäß auch. In einer weiteren bevorzugten Variante wird nach der Inertisierung der Anlage der Sauerstoffgehalt im Behälter in der Anfahrphase kontinuierlich auf das vorgegebene Niveau von bevorzugt 0,1 bis 5 Vol.% erhöht und anschließend konstant gehalten.

30

Ein weitere Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Entgasungsanlage zur Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens. Diese enthält als wesentliche Komponenten einen Behälter, eine Katalysatoreinheit, eine Kreisgasführung und eine Gasdosiereinheit.

35

Der Behälter, der zur Aufnahme der Polymerpartikel dient, ist mit einem Gaseinlass und einem Gasauslass versehen. Im einfachsten Fall handelt es sich bei dem Behälter um einen Silo zur Lagerung von Polymergranulat. Solche Silos werden allgemein verwendet, um das frisch hergestellte Polymergranulat zwischenzulagern, bevor es weitertransportiert oder verpackt wird. Die Verwendung von Silos zur Entgasung von Polymergranulaten ist an sich seit langem bekannt

40

und üblich. Daneben sind grundsätzlich auch andere Arten von Behältern wie Extraktionskolonnen, Strömungsrohre, Filtersiebe, Rührkessel oder Wirbelbettreaktoren für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

- 5 Bei einer bevorzugten Anordnung ist der Polymerpartikelablauf mit dem Gaseinlass auf einer Seite des Behälters, besonders bevorzugt auf der Unterseite, und der Polymerpartikelzulauf ist zusammen mit dem Gasauslass auf einer gegenüberliegenden anderen Seite des Behälters, besonders bevorzugt auf der Oberseite, angeordnet. Der Gasstrom strömt somit im Betrieb der Entgasungsanlage im Gegenstrom zu den Polymerpartikeln, so dass der frisch zugeführte, an
- 10 oxidierbarer Verbindung freie, zugeführte Gasstrom bereits auf nahezu entgaste Partikel trifft und ein geringer Restgehalt an oxidierbarer Verbindung in den Partikeln verbleibt.

- Die erfindungsgemäße Katalysatoreinheit beinhaltet einen Oxidationskatalysator zur Oxidation des vom Gasablaufstrom aus dem Behälter ausgetragenen Restmonomeren mit Sauerstoff.
- 15 Bevorzugt handelt es sich bei dem Oxidationskatalysator um ein Bündel herkömmlicher monolithischer 3-Wege- oder Oxidationskatalysatoren für die Autoabgasreinigung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Katalysatoreinheit autotherm betrieben. Der Gasauslass des Behälters ist mit der Katalysatoreinheit durch die Gasablaufleitung verbunden, während die Katalysatoreinheit wiederum über eine Rücklaufleitung mit dem Gaseinlass des
- 20 Behälters verbunden ist, so dass der Gasstrom im Kreis geführt werden kann. Die Zuführung des für die Oxidation der oxidierbaren Verbindung benötigten Sauerstoffs in den Gasablaufstrom wird durch eine Luftdosiereinheit bewerkstelligt, die sich in der Gasablaufleitung befindet.

- Hierbei ist es bevorzugt, in der Rücklaufleitung eine Lambda-Sonde zur Messung des
- 25 Sauerstoffgehalts vorzusehen, die den Sauerstoffgehalt des oxidierten Gasstromes misst. Mit Hilfe einer Regeleinheit wird die Menge des durch die Dosiereinheit zugeführten Sauerstoffs in Abhängigkeit von dem mittels der Lambda-Sonde gemessenen Sauerstoffgehalts regelt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung werden im Folgenden anhand der Figur für
- 30 die Entfernung von Ethylen aus einem Granulat von Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) erläutert, ohne die Erfindung auf die beschriebene Ausführungsform zu beschränken. Es sei betont, dass das Verfahren weder auf Polyethylen noch Polymere im allgemeinen beschränkt ist sondern sich allgemein für die Entfernung leichtflüchtiger brennbarer Substanzen eignet.

- 35 Die Figur zeigt ein Fließschema einer Vorrichtung zur Entfernung von Ethylen aus Polymerpartikeln in Form eines Granulats 2. Hierbei ist es gleichgültig, mit Hilfe welchen Polymerisationsverfahrens und mit welcher Granuliertchnik das Granulat gewonnen wurde. Das Verfahren ist für alle gängigen Polymerisationsverfahren, sei es die Polymerisation in der Gasphasenwirbelschicht, in Lösung (bulk) oder in Dispersion (slurry), da in allen Fällen ein

Granulat erzeugt wird, das mehr oder weniger große Mengen an Ethylen- bzw. Lösungsmittel  
resten aufweist, die vor der weiteren Verarbeitung oder Versendung entfernt werden müssen.  
Auch die Art des eingesetzten Polymerisationskatalysators, gleichgültig ob Ziegler-Natta-, Chrom-  
oder Metallocenkatalysator, oder des Initiators bei der radikalischen Polymerisation, hat auf das  
5 Verfahren keinen oder nur geringfügigen Einfluss.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf Granulat anwenden, das durch Kaltgranulierung  
oder durch Heißgranulierung gewonnen wurde. Auch die Form der Granulatpartikel spielt eine  
untergeordnete Rolle und hat allenfalls einen geringen Einfluss auf den Druckverlust im Behälter  
10 und die Entgasungskinetik.

Die Vorrichtung weist einen Silo 1 herkömmlicher Bauart auf, wie er üblicherweise zur Lagerung  
von Granulaten 2 Verwendung findet. Das Granulat 2 wird auf der Oberseite des Silos 1 über  
einen Polymereinlass 7 zugeführt und verlässt den Silo 1 auf der Unterseite über einen  
15 Polymerauslass 8. Das dem Silo zugeführte Granulat 2 weist im Normalfall einen Gehalt an  
Ethylen von 0,1 bis 1 Gew.% auf, wobei aber aufgrund der inerten Atmosphäre im Silo 1  
grundsätzlich keine Beschränkung des Verfahrens auf einen bestimmten Ethylengehalt besteht, so  
dass grundsätzlich auch Granulat mit höheren oder niedrigeren Ethylengehalten entgast werden  
kann. Das Granulat wird zumeist kontinuierlich zu und abgeführt, wie es eine vorgeschaltete  
20 Polymerisationsanlage liefert, ein diskontinuierlicher Betrieb ist aber ebenfalls möglich. Das  
Granulat 2 wird dem Silo 1 von der jeweiligen Produktionsanlage über die Leitung 13 zugeführt.  
Das entgaste Granulat wird von dem Silo 1 durch die Leitung 14 abgeführt und je nach Wunsch  
den Verpackungs-, Versand- oder Lagereinheiten zugeleitet.

25 Weiterhin weist der Silo 1 einen Gaseinlass 3 auf der Unterseite und einen Gasauslass 4 auf der  
Oberseite des Silos 1 auf, über die der Gasstrom dem Silo 1 zugeführt und vom Silo 1 abgeführt  
wird. Der Gasstrom durchströmt im Betrieb den mit dem Granulat 2 befüllten Silo 1 und nimmt  
währenddessen Ethylen auf. Durch die Anordnung des Granulateinlasses 7 und des Gasauslass  
4 auf der Oberseite und des Granulatauslasses 8 und Gaseinlasses 3 auf der Unterseite des  
30 Silos 1 wird eine Gegenstromentgasung und damit eine weitgehende Entfernung des  
Restmonomers aus dem Granulat 2 sichergestellt.

Die sich im Gleichgewicht einstellende maximale Ethylenkonzentration lässt sich unter Annahme  
der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes berechnen. Da es sich um einen Prozess handelt, bei  
35 dem auch die Diffusion aus dem Granulat eine wesentliche Rolle spielt, kann je nach  
Bedingungen die sich einstellende Ethylenkonzentration im Silo 1 erheblich unter der  
Gleichgewichtskonzentration liegen. Die Auslegung einer Entgasungsanlage, insbesondere der  
für eine ausreichende Entfernung des Ethylens notwendigen Verweilzeit des Granulats und der  
notwendigen Gasflüsse ist dem Fachmann allgemein bekannt. Besonders hinzuweisen ist in

- diesem Zusammenhang auf die Untersuchungen in Beret et al. „Purging criteria for LDPE make bins“ Chem. Ing. Progr. 73, 44-49 und der darin zitierten Literatur. Die Gasflüsse sollten hierbei so gewählt werden, dass der Druckverlust im Silo maximal  $10^4$  Pa, vorzugsweise unter  $5 \cdot 10^3$  Pa beträgt, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen. Hierbei sind stets auch die
- 5 Betriebsbedingungen des Katalysators zu berücksichtigen (s.u.). Die bevorzugten durchschnittlichen Entgasungszeiten liegen bei wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen.

- Der dem Silo 1 über die Gasrückführung 10 kontinuierlich zugeführte Gasstrom enthält im wesentlichen nur Stickstoff und Kohlendioxid und besteht im Idealfall nur aus rückgeführtem
- 10 Kreisgas mit keinem oder nur sehr geringem Ethylengehalt, wie im Folgenden noch erläutert wird. Insbesondere enthält der Gasstrom im Silo 1 keinen oder nur Spuren von Sauerstoff, so dass im Silo 1 selbst kein Explosionsschutz vorgesehen werden muss und auch bei Betriebsstörungen im Silo 1 die Bildung eines explosiven Gemisches mit Sauerstoff ausgeschlossen ist.

- 15 Der aus dem Silo 1 abgeführte, mit Ethylen angereicherte Gasstrom wird mittels der Gasablaufleitung 9 zu einer Katalysatoreinheit 5 geleitet. Die Katalysatoreinheit 5 besteht im wesentlichen aus einem Oxidationskatalysator zur Oxidation des im Gasablauf enthaltenen Ethylens zu Kohlendioxid und Wasser nach

- 20 
$$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$$

- Hierzu werden bevorzugt gewöhnliche Katalysatoren für die Abgasreinigung von Automobilen eingesetzt, die im wesentlichen aus einem mit einem Edelmetall wie Platin, Palladium oder Rhodium beschichteten, wabenförmigen Träger bestehen. Hierbei kommen sowohl reine
- 25 Oxidationskatalysatoren, zumeist mit Platin und Palladium als aktive Komponenten, als auch 3-Wege-Katalysatoren auf der Basis von Platin und Rhodium in Betracht. Es können aber auch andere Katalysatorsysteme eingesetzt werden, die für die industrielle Abgasreinigung durch vollständige Oxidation (catalytic afterburning) Einsatz finden. Die Oxidation von Ethylen und anderen auf Kohlenwasserstoffen basierenden Monomeren an Edelmetalloberflächen oder
- 30 Metalloxiden ist allgemein bekannt und z.B. in VDI Berichte 1034 (1993) 123-138 beschrieben. Der Betriebsbereich eines solchen Edelmetallkatalysators liegt im Temperaturbereich von etwa 180 bis 600 °C mit Spitzen bis 950 °C. Die minimale Reaktionstemperatur zur Erreichung eines nahezu 100%igen Umsatzes hängt von der zu oxidierenden Substanz ab und liegt für Ethylen bei 280°C. Zum Vergleich werden für Propylen lediglich 210°C, für aliphatische Kohlenwasserstoffe
- 35 wie Pentan werden dagegen bereits 350 °C benötigt. Weitere Anwendungsbeispiele für den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich VDI Bericht Nr. 1034 (1993) 130-132 entnehmen.

Der Temperaturanstieg im Katalysator ergibt sich unter der Annahme einer adiabatischen Temperaturführung zu

5

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_r \cdot c(C_2H_4)}{\rho_G \cdot c_p^G}$$

mit  $\Delta H_r = 50305 \text{ kJ/kg}$  (Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion),

$c_p^G = 1 \text{ kJ/kg K}$  (Wärmekapazität des Gases),

$\rho^G = 1.2 \text{ kg/m}^3$  (Dichte des Gases) und

10  $c(C_2H_4) = \text{Konzentration des Ethylens im Abgasstrom in kg/m}^3$

wobei  $c_p^G$  und  $\rho^G$  näherungsweise als unabhängig von der Gaszusammensetzung und Temperatur angenommen werden. Daraus erhält man für kleine Ethylenkonzentrationen bei Totaloxidation in Abhängigkeit von der Ethylenbeladung des Gasstroms eine

15 Temperaturerhöhung von etwa  $41921 \text{ K} \cdot c(C_2H_4)/(\text{kg/m}^3)$

Da die maximale Arbeitstemperatur eines Edelmetallkatalysators von etwa  $600^\circ\text{C}$  nicht dauerhaft überschritten werden sollte, ist sicherzustellen, dass der Anteil an Ethylen im Gasstrom ohne zusätzliche Maßnahmen den Wert von etwa 1 Gew.% nicht deutlich überschreitet. Um auch  
20 höhere Ethylenbeladungen verarbeiten zu können, ist zur Erniedrigung des Temperaturanstieges in der Katalysatoreinheit 5 ein weiterer Kreislauf 15 vorgesehen, über den bei Bedarf der oxidierte Gasstrom zurückgeführt werden kann, um die Konzentration an Ethylen in der Katalysatoreinheit 5 zu verringern. In jedem Fall ist ein Überhitzen des Katalysators über  $950^\circ\text{C}$  zu vermeiden, da ansonsten die Gefahr einer irreversiblen Zerstörung besteht.

25

Die für den Betrieb des Katalysators notwendige Eingangstemperatur von ca.  $280^\circ\text{C}$  für die Oxidation von Ethylen kann einerseits durch den Einsatz eines Luftvorwärmers oder Wärmetauschers erfolgen. Dies bietet sich an, wenn die Beladung des Gasstromes hoch ist und zu einer adiabatischen Temperaturerhöhung von mehr als  $250^\circ\text{C}$  führt. Da der oxidierte  
30 Gasstrom vor der Rückführung in den Silo auf Temperaturen deutlich unter dem Erweichungspunkt des Granulats heruntergekühlt werden muss, ist es zweckmäßig, die bei der Kühlung frei werdende Wärme zur Vorwärmung des der Katalysatoreinheit 5 zugeführten Gasstroms zu nutzen. Andererseits kann bei adiabatischen Temperaturerhöhungen unter  $200^\circ\text{C}$  die Katalysatoreinheit 5 auch autotherm betrieben werden, indem durch ein Katalysatorbett mit  
35 Richtungsumkehr der ausströmende oxidierte Gasstrom zur Erwärmung des einströmenden Gasstroms eingesetzt wird. Auch die Auslegung einer autotherm betriebenen Katalysatoreinheit 5 ist dem Fachmann allgemein bekannt.

In der Gasableitung 9 befindet sich ein Kompressor oder ein Gebläse 11 zur Förderung des Gasstroms und eine automatisch geregelte Luftdosiereinheit in Form eines Regelventils 6, über die dem ethylenhaltigen Gasstrom Luft oder alternativ ein anderer Sauerstoffträger zugemischt werden kann. Die Flüsse werden im kontinuierlichen Betrieb so gewählt, dass eine

5 stöchiometrische Menge oder ein geringer Überschuss an Sauerstoff zugesetzt wird, so dass eine möglichst vollständige Oxidation des Ethylens stattfindet. Ein deutlicher Sauerstoffüberschuss sollte in jedem Fall vermieden werden, um die Explosionsgrenze von etwa 7 Vol. % Sauerstoff im Silo 1 sicher zu unterschreiten. Geringe Mengen an Ethylen verschlechtern zwar das

10 Entgasungsgleichgewicht am Boden des Silos, haben aber keine negativen Auswirkungen auf die Sicherheit der Anlage.

Die Regelung der Menge an zugesetzter Luft erfolgt, indem der Sauerstoffgehalt des oxidierten Gasstroms in der Gasrückführung 10 gemessen wird und das Regelventil 6 so weit geöffnet wird, dass nur eine geringe Menge an unverbrauchtem Sauerstoff die Katalysatoreinheit 5 verlässt. Zur

15 Messung des Sauerstoffgehaltes kann eine gewöhnliche Lambda Sonde eingesetzt werden, wie sie auch bei der Reinigung von Autoabgasen eingesetzt wird. Alternativ oder ergänzend hierzu kann auch der Gehalt an zu oxidierender Verbindung, hier Ethylen, nach dem Durchgang durch die Katalysatoreinheit 5 gemessen werden. Hierfür bieten sich kontinuierliche Messmethoden, insbesondere spektroskopische Messverfahren wie die UV-Vis- IR- oder Ramanspektroskopie an,

20 die ausreichend empfindlich und selektiv arbeiten, ohne darauf beschränkt zu sein.

Nach einer Anfahrphase der Entgasungsanlage wird, einen konstanten Ethylengehalt des Granulats 2 vorausgesetzt, dem Silo 1 eine konstante Menge an Ethylen entnommen. Das mit Hilfe der Katalysatoreinheit 5 oxidierte Gas enthält neben geringen Mengen an Sauerstoff von

25 wenigen Vol. % nur den inerten Stickstoff und die Oxidationsprodukte Kohlendioxid und Wasser, die ebenfalls inert sind.

Das oxidierte Gas wird über die Gasrückführung 10 zum Großteil zum Silo 1 zurückgeleitet und im Silo 1 erneut mit Ethylen beladen. Im idealen Fall besteht das dem Silo 1 zugeführte Gas

30 (Gaszulaufstrom) vollständig aus rückgeführtem Gas, so dass kein weiterer Zusatz von Inertgas nötig ist. Durch den Zusatz an Luft und damit Sauerstoff zur Oxidation des Ethylens, wird allerdings die Menge bzw. der Druck des Spülgases kontinuierlich vergrößert, so dass die überschüssige Menge über die Abgasleitung 12 aus dem Kreislauf entfernt wird. Am einfachsten ist dies mit einem Überdruckventil oder einer Tauchung (nicht eingezeichnet) zu bewerkstelligen,

35 durch die der Druck im Kreislauf konstant auf einem geringen, vorzugsweise zwischen  $10^3$  und  $10^5$  Pa liegenden Überdruck gehalten wird. Darüber hinaus ist vorgesehen, den oxidierten Gasstrom mittels eines Wasserabscheider 16, der ggf. mit einem Kühler kombiniert werden kann, von Wasserdampf zu befreien. Hierdurch wird trockenes Granulat nicht unnötig mit Wasser belegt bzw. feuchtes Granulat wirkungsvoll entfeuchtet. Somit ist das Erfindungsgemäße Verfahren auch

zur kombinierten Entfernung von Restmonomeren und Trocknung des Granulats geeignet. Ein dem Katalysator vorgeschalteter Wasserabscheider ist zwar möglich, aber nicht nötig, da der eventuell im Gas angereicherte Wasserdampf die katalytische Oxidation nicht stört. Für eine effiziente Energienutzung kann eine Wärmekopplung des in den Katalysator eintretenden Gases mit dem austretenden Gas vorgesehen werden.

Bei der Inbetriebnahme der Entgasungsanlage ist es zweckmäßig, zunächst die gesamte Anlage, d.h. den Silo 1, die Katalysatoreinheit 5 und die Leitungen 9, 10 mit Stickstoff oder einem anderen Inertgas zu spülen und den Sauerstoff zu entfernen. Dann wird der Kompressor 11 eingeschaltet und die Katalysatoreinheit 5 auf Betriebstemperatur gebracht. Anschließend kann die Beladung des Silos 1 und die Entgasung des Granulats 2 beginnen. Das aus dem Silo abgeführte Gas wird bevorzugt mit einem Sauerstoffüberschuss versehen, so dass sich ein Anteil von 0,1 bis 5 Vol.% Sauerstoff am Gesamtfluss durch den Behälter 1, d.h. nach erfolgter Oxidation, ergibt. Besonders bevorzugt wird ein Gehalt von 0,5 bis 4 Vol.%, insbesondere 1 bis 3 Vol.% Sauerstoff eingestellt. Mit einer solchen Menge an Sauerstoff wird die Explosionsgrenze von ca. 7 Vol.% sicher unterschritten und eine vollständige Oxidation des Ethylens zu Kohlendioxid und Wasser gewährleistet. Da die Zugabe des Sauerstoffs im Überschuss im wesentlichen aus kinetischen Gründen erfolgt, können allerdings auch geringere Mengen an Sauerstoff ausreichend sein, solange die Reaktionsgeschwindigkeiten am Katalysator ausreichend hoch sind, um während der Verweilzeit des Gases in der Katalysatoreinheit 5 für einen ausreichenden Umsatz zu sorgen, so dass der Ethylengehalt im Kreisgas nach der Katalysatoreinheit .

In einer bevorzugten Variante ist es weiterhin vorgesehen, nach der Inertisierung der Anlage zunächst mit einem großen Sauerstoffüberschuss, jedoch unterhalb 7 Vol.%, anzufahren. Dies führt während der Anfahrphase zunächst zu einer Anreicherung von Sauerstoff in der Anlage, bis der gewünschte Gehalt an Sauerstoff erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt werden nur noch stöchiometrische Mengen an Sauerstoff, d.h. die Menge an Sauerstoff, die bei der Oxidation verbraucht wird, zugesetzt, so dass der Sauerstoffgehalt auf dem gewünschten Niveau gehalten wird. Die Länge der Anfahrphase hängt von den verfahrenstechnischen Randbedingungen wie dem Ethylengehalt des Polyethylens, den Dimensionen des Behälters, dem Fluss durch den Behälter, dem Katalysator, usw. ab und kann auf wenige Minuten begrenzt werden, aber auch mehrere Stunden betragen.

Da auch der von der Katalysatoreinheit 5 zum Silo 1 rückgeführte oxidierte Gasstrom nur geringe Mengen an Sauerstoff enthält, besteht in keinem Stadium des Betriebs die Gefahr der Ausbildung eines explosiven Gemisches. Dies gilt auch bei Störungen der Anlage, sofern der Gasstrom sofort abgestellt wird, wenn sich hinter der Katalysatoreinheit 5 eine merkliche Sauerstoffkonzentration einstellt, beispielsweise durch Ausfall oder Fehlfunktionen der Katalysatoreinheit 5. Es wird also

nur beim Anfahren der Anlage eine Spülung mit relativ teurem Inertgas benötigt, während sich das eingesetzte Spülgas während des Betriebes kontinuierlich selbst regeneriert. Es findet allenfalls mit der Zeit eine Anreicherung des Spülgases mit Kohlendioxid statt, was jedoch keine negativen Auswirkungen auf den Entgasungsprozess ausübt.

5

Die vorliegende Erfindung wurde anhand einer bevorzugten Ausführungsform erläutert. Darüber hinaus sind allerdings noch weitere Varianten denkbar. Insbesondere ist das beschriebene Verfahren in gleicher Weise auch auf die Entgasung von Polypropylen, Poly-1-buten sowie andere Polymere und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen anwendbar.

10

Beispiele 1 bis 3

15

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf eine Anlage zur Herstellung von Polyethylen. Das Verfahren arbeitet unter Einsatz des dem Fachmann bekannten Gasphasenwirbelschicht-Verfahrens wie es beispielsweise in der EP 475 603 A, EP 089 691 A oder EP 571 826 A beschrieben ist, und liefert eine Produktionsleistung von etwa 8 t/h. Dem Polymerisationsreaktor ist eine Entgasung mit Monomerrückführung nachgeschaltet, in der die Hauptmenge an Monomer aus dem Polymer entfernt wird. In der anschließenden Granulierung, findet im Extruder zusätzlich eine Gegenstromentgasung statt, um den Monomergehalt des Granulats weiter zu erniedrigen.

20

25

Die erfindungsgemäße Entgasungsanlage ist der Polymerisationsanlage nachgeschaltet und weist einen gewöhnlichen Silo für die Aufnahme von Granulat mit einem Durchmesser von 4 m und einer Höhe von 26 m auf. Die verwendete Granulatentgasungsanlage ist wie oben beschrieben aufgebaut und enthält einen gewöhnlichen Platin/Palladium Oxidationskatalysator, dem ein Luftvorwärmer vorgeschaltet ist, um die Eingangstemperatur des Katalysators von etwa 300 °C sicherzustellen. Die Entgasung wurde im Silo bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Dies entspricht einer Henry-Konstante für Ethylen von  $3,9 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot t(\text{PE}) / \text{kg}(\text{Ethylen})$  und bei Beladung des Polyethylengranulats mit Ethylen von 0,1% einem Sättigungsdampfdruck von  $3,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

30

35

Der Ethylengehalt des Granulats wurde vor dem Eintritt in den Silo und nach dem Austritt aus dem Silo durch eine sogenannte Headspace Gaschromatographie einer entnommenen Probe gemessen. Bei dieser Methode werden die flüchtigen Teile thermisch aus dem Polymer ausgetrieben und chromatographisch analysiert. Weiterhin erfolgte eine gaschromatographische Bestimmung des Ethylengehalts nach erfolgter Oxidation in der Rücklaufleitung. Die mittlere Verweilzeit des Granulats im Silo betrug in allen Beispielen Fällen 20 Stunden. Der Druckverlust im Silo lag unter  $2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ .

40

Die Beispiele 1 und 2 wurden mit einer relativ geringen Ethylenbeladung der Polyethylengranulate gefahren, wie sie für ein Polyethylengranulat nach einer Entgasung im Extruder der Granulieranlage typisch sind. Wie sich der unten abgebildeten Tabelle entnehmen lässt, wurden sehr geringe Restmonomergehalte von etwa 10 ppm erzielt. Es wird eine nahezu vollständige Oxidation des Ethylens in dem Oxidationskatalysator erreicht.

In Beispiel 3 wurde auf die Entgasung im Extruder für die Granulierung verzichtet, was zu einer Erhöhung des Ethylengehalts im Granulat auf über 0,3 Gew.% führte. Hierbei wurde zur Reduzierung des Temperaturanstieges im Katalysator über die 2. Kreislaufleitung 1000 kg/h des oxidierten Gasstromes zurückgeführt und das in den Katalysator einströmende Gas verdünnt. Auch hier konnte eine nahezu vollständige Entgasung erreicht werden.

Wie sich der unten dargestellten Tabelle entnehmen lässt, ist auch hier eine nahezu vollständige Oxidation des Ethylens in der Katalysatoreinheit möglich. Der Restgehalt an Ethylen im Granulat, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurde, ist ausreichend niedrig. Auf einen Explosionsschutz für den Silo kann verzichtet werden.

#### Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wurde die Entgasung in herkömmlicher Weise mit Luft vorgenommen, wobei die gleiche Polymerisationsanlage und der gleiche Silo wie bei den Beispielen 1 bis 3 verwendet wurde. Allerdings wurde hier die Luft direkt ohne Vorbehandlung in den Silo geblasen und das aufgenommene Ethylen nach dem Austritt aus dem Silo katalytisch oxidiert. Eine Rückführung von Gas nach erfolgter Oxidation des Ethylens fand nicht statt.

Die nach Einstellung des Engasungsgleichgewichtes erhaltenen Messwerte sind in der folgenden Tabelle für die Beispiele 1 bis 3 und das Vergleichsbeispiel V1 wiedergegeben.

Bei- spiel	Durchsatz PE [t/h]	Fördermenge Kompressor [m <sup>3</sup> /h]	Ethylengehalt Granulat vor Silo [ppm]	Ethylengehalt Granulat nach Silo [ppm]	Restgehalt Ethylen nach Oxidation [ppm]	Sauerstoffgehalt nach Oxidation [Gew.%]
V1	8,3	1.650	1.750	10	—	—
1	8,3	1.530	1.570	8	17	1,9
2	8,4	1.550	1.780	10	20	2,0
3	8,3	1.550	3.220	11	21	2,0

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur sicheren Entfernung einer oder mehrerer flüchtiger oxidierbarer Verbindungen, die mit Sauerstoff ein explosives Gemisch bilden können, aus sich in einem Behälter (1) befindlichen Partikeln (2), wobei dem Behälter (1) ein Gasstrom zugeführt wird, der Gasstrom von den Partikeln (2) die oxidierbaren Verbindungen aufnimmt und ein mit den oxidierbaren Verbindungen beladener Gasstrom von dem Behälter (1) abgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass
- dem abgeführte Gasstrom Sauerstoff zugesetzt und anschließend die im abgeführten Gasstrom enthaltenen oxidierbaren Verbindungen mit dem Sauerstoff zumindest zum Teil katalytisch oxidiert werden und
  - der oxidierte Gasstrom zumindest zum Teil den dem Behälter (1) zugeführten Gasstrom bildet, so dass der Gasstrom in einem Kreislauf geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Partikeln um Polymerpartikel (2) und bei den flüchtigen oxidierbaren Verbindungen um bei der Produktion in den Polymerpartikeln (2) verbliebene Restmonomere und/oder Lösungsmittel handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymerpartikeln um feste Polymergranulate (2), insbesondere Polyolefingranulate handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um versprühte flüssige oder wachsartige Polymerpartikel handelt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff den oxidierbaren Verbindungen in einer im wesentlichen stöchiometrischen Menge, die zur vollständigen Oxidation notwendig ist, zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff in Form von Luft zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des zugesetzten Sauerstoffs anhand des im oxidierten Gasstrom gemessenen Gehalts an Sauerstoff und/oder an der oxidierbaren Verbindung geregelt wird.

- 5
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit Hilfe eines Katalysators erfolgt, der als aktive Komponente mindestens eines der Edelmetalle aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium.
- 10
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (2) kontinuierlich in den Behälter (1) ein- und aus dem Behälter (1) ausgetragen werden.
- 10
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom im Gegenstrom zu den Partikeln (2) geführt wird.
- 15
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche gekennzeichnet durch eine vorgelagerte Anfahrphase, in der der Kreislauf mit einem inerten Gas, insbesondere Stickstoff, gespült wird.
- 20
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Anfahrphase der Sauerstoffgehalt im Behälter (1) kontinuierlich auf ein Niveau von 0,5 bis 5 Vol.%, insbesondere 1 bis 4 Vol.%, erhöht wird und anschließend konstant gehalten wird.
- 25
13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche umfassend
- einen Behälter (1) zur Aufnahme der Polymerpartikel (2) mit einem Gaseinlass (3) und einem Gasauslass (4),
  - eine Katalysatoreinheit (5) mit einem Oxidationskatalysator zur Oxidation des Restmonomeren mit Sauerstoff,
  - 30 - eine Kreisgasführung, die eine Gasablaufleitung (9) aufweist, die den Gasauslass (4) mit der Katalysatoreinheit (5) verbindet, und eine Rücklaufleitung (10) aufweist, die die Katalysatoreinheit (5) mit dem Gaszulauf (3) verbindet und
  - eine mit der Gasablaufleitung (9) verbundene Luftdosiereinheit (6) zum Zuführen von Sauerstoff in die Gasablaufleitung (9).
- 35
14. Vorrichtung nach Anspruch 13 umfassend einen Polymerpartikelzulauf (6) und einen Polymerpartikelablauf (7), wobei der Polymerpartikelzulauf (6) mit dem Gaseinlass (3) auf einer Seite des Behälters (1) und Polymerpartikelablauf (7) mit dem Gasauslass (4) auf
- 40

einer gegenüberliegenden anderen Seite des Behälters (1) angeordnet sind, so dass der Gasstrom und die Polymerpartikel (2) im Gegenstrom führbar sind.

- 5
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 und 14, wobei es sich bei dem Behälter um einen Silo (1) zur Lagerung von Polymergranulat (2) handelt.
- 10
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 und 15, wobei es sich bei dem Oxidationskatalysator um ein Bündel herkömmlicher monolithischer 3-Wege- oder Oxidationskatalysatoren für die Autoabgasreinigung handelt.
- 15
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei die Katalysatoreinheit (5) autotherm betreibbar ist.
- 20
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, die weiterhin umfasst
- eine Lambda-Sonde zur Messung des Sauerstoffgehaltes in der Rücklaufleitung (10) und
  - eine Regeleinheit, die die Menge des durch die Dosiereinheit (6) zugeführten Sauerstoffs in Abhängigkeit von dem mittels der Lambda-Sonde gemessenen Sauerstoffgehaltes regelt.
- 25
- 30
- 35
- 40

### Zusammenfassung

Bei dem Verfahren zur Entfernung von flüchtigen oxidierbaren Verbindungen aus in einem Behälter befindlichen Partikeln wird dem Behälter kontinuierlich ein Gasstrom zugeführt, in dem Behälter nimmt der Gasstrom von den Partikeln die oxidierbare Verbindung auf und es wird ein mit der oxidierbaren Verbindung beladener Gasstrom von dem Behälter abgeführt.

Erfindungsgemäß zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, dass dem abgeführten Gasstrom Sauerstoff zugesetzt und anschließend die im abgeführten Gasstrom enthaltene oxidierbare Verbindung mit dem Sauerstoff zumindest zum Teil katalytisch oxidiert wird und dieser oxidierte Gasstrom zumindest zum Teil den zugeführten Gasstrom bildet, so dass der Gasstrom in einem Kreislauf geführt wird. Hiermit wird eine sichere und kostengünstige Entfernung der oxidierbaren Verbindungen aus den Partikeln ermöglicht.

(Fig.)

15

20

25

30

35

40

Fig.

